

THIN FILM ELECTRODE FOR BATTERY AND ITS MANUFACTURE

Patent number: JP8106902
Publication date: 1996-04-23
Inventor: MARUHOTORA KARUN; HIGAKI KAZUKO
Applicant: MURATA MFG CO LTD
Classification:
- international: H01M4/02; H01L21/00; H01M4/04; H01M4/06;
H01M4/58; H01M4/66
- european:
Application number: JP19940238934 19941003
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP8106902

PURPOSE: To efficiently manufacture at low cost a battery with high charge/ discharge performance by forming an active material thin film deposited on the surface of a carrier in liquid phase reaction by sintering.

CONSTITUTION: A mixed solution is prepared by adding an acid to a solution containing an active material made of a specified metal. A carrier of a specified metal is immersed in the mixed solution. An active material thin film with a specified thickness is deposited on the surface of the carrier in liquid phase reaction. The carrier is taken out from the mixed solution, and baked in the air at specified temperature. An electrode without peeling off from the carrier, with uniform thin film, large discharge capacity can be manufactured.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-106902

(43)公開日 平成8年(1996)4月23日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|-----|--------|
| H 0 1 M 4/02 | | Z | | |
| | | B | | |
| H 0 1 L 21/00 | | | | |
| H 0 1 M 4/04 | | Z | | |
| 4/06 | | K | | |

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-238934

(22)出願日 平成6年(1994)10月3日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 マルホトラ・カルン

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72)発明者 檜垣 和子

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 電池用薄膜電極及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 活物質のみで形成され、電池に適用した場合に集電体又は担体から剥離することがなく、優れた充放電特性を有する電池を安価に製造できる電極を得ること

【構成】 活物質を液相反応により担体の表面に直接析出させてなる薄膜で構成する

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液相反応により担体の表面に析出させるなる活物質薄膜からなる電池用薄膜電極。

【請求項2】 前記担体が金属、セラミックス及び合成樹脂の一種である請求項1記載の電池用薄膜電極。

【請求項3】 前記担体がステンレス鋼、アルミニウム、銅及びニッケルからなる群から選ばれた一種である請求項1記載の電池用薄膜電極。

【請求項4】 前記活物質が金属酸化物、硫化物、ハロゲン化物、複合酸化物、一般式： MX_2 で表される遷移金属ジカルコゲナイド及び一般式： MX_3 で表される遷移金属トリカルコゲナイドからなる群から選ばれた一種である請求項1～3のいずれかに記載の電池用薄膜電極。

【請求項5】 前記活物質が Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CuO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 $LiOH-MnO_2$ 、 Li_xNiO_y ($x=0\sim1.5$ 、 $y=1\sim2$)及び $Li_xMn_2O_4$ ($x=0\sim2$)からなる群から選ばれた一種である請求項1～3のいずれかに記載の電池用薄膜電極。

【請求項6】 前記薄膜が $5\mu m$ 以下の薄膜である請求項1～5のいずれかに記載の電池用薄膜電極。

【請求項7】 活物質を構成する金属の水酸化物を液相反応により担体表面に析出させて薄膜を形成し、該薄膜を空气中 $300\sim500^\circ C$ で焼成することを特徴とする電池用薄膜電極の製造方法。

【請求項8】 前記液相反応を、活物質となる金属のフッ化物を含有する溶液に酸を加え、その混合液に担体を浸漬して行う請求項7記載の電池用薄膜電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電池用薄膜電極、特に、リチウム一次若しくは二次電池又は太陽電池用活物質及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、リチウム電池の電極としては、活物質に炭素系導電剤及び結着剤などを加えて混合し、その合剤をシート状に成形したり、メッシュ等の集電体に圧着したものを正極とし、負極活物質として金属リチウムを用い、これをニッケル、ステンレス鋼などの集電体に圧着したものが採用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記構造の電極では、導電剤や結着剤等を添加することにより電解液を余分に加えなければならず、また、活物質以外の添加による電池性能への影響も考慮しなければならない。しかも、導電剤や結着剤等の添加により電極の容積が増加するため活物質の充填密度が低下し、必然的に単位重量当たりの電池容量を低下させる原因ともなっている。他方、導電剤や結着剤を添加しない粉末活物質のみ

で電極を形成した場合、単位重量当たりの容量は大きくなるが、電極の機械的強度の低下を招き、充放電を行う二次電池の場合には、充放電に伴う結晶の収縮、膨張など結晶構造の変化により集電体から剥離し、充放電サイクルの増加に伴い性能が劣化するという問題がある。そこで、電極形成方法として、化学蒸着法等の超薄膜形成方法を用いることも考えられるが、この方法では、反応に高温を必要とし、雰囲気制御が困難で、量産化ができず、コストが高くなる等の問題がある。

【0004】従って、本発明は、活物質のみで形成され、一次又は二次電池に適用した場合に集電体又は担体から剥離することがなく、優れた充放電特性を有する電池を安価に製造できる電極を得ることを目的とするものである。また、本発明の他の目的は、活物質のみからなる電極を安価に、効率良く製造できるようにすることにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記課題を達成する手段として、液相反応により担体の表面に析出させるなる金属酸化物薄膜で電極を構成するようにしたものである。

【0006】担体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、銅、ニッケルなどの金属、セラミックス、合成樹脂などを使用でき、また、これらはプレート、フィルム、箔、スクリーンなど任意の形態を採用することができる。

【0007】前記活物質については、一次電池の場合、その正極活物質として従来公知の任意のものを使用できるが、代表的なものとしては、金属酸化物、硫化銅などの硫化物、フッ化黒鉛などのハロゲン化物、クロム酸銀などの複合酸化物があげられる。また、二次電池の場合、正極活物質としては、金属酸化物又は複合酸化物の他、 TiS_2 、 MoS_2 などの一般式： MX_2 で表される遷移金属ジカルコゲナイド、 $NbSe_3$ などの一般式： MX_3 で表される遷移金属トリカルコゲナイドなどが挙げられるが、酸化物又は複合酸化物を使用するのが好適である。酸化物系活物質としては、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CuO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 $LiOH-MnO_2$ 、 Li_xNiO_y ($x=0\sim1.5$ 、 $y=1\sim2$)及び $Li_xMn_2O_4$ ($x=0\sim2$)を使用するのが好適である。

【0008】好ましい実施態様においては、担体表面上の活物質薄膜は $5\mu m$ 以下の膜厚に設定される。

【0009】本発明に係る前記薄膜電極は、活物質を構成する金属の水酸化物を液相反応により担体表面に析出させて薄膜を形成し、該薄膜を空气中 $300\sim500^\circ C$ で焼成することにより製造することができる。

【0010】前記液相反応は、活物質となる金属のフッ化物を含有する溶液に酸を加え、その混合液に担体を浸漬して行うのが好適である。この場合、析出温度は $20\sim35^\circ C$ に維持するのが望ましい。代表的な酸として

は、硼酸が挙げられる。

【0011】

【作用】本発明に係る電極は、活物質が真比重の10～90%の範囲の充填密度で均一な薄膜であるため、二次電池の電極として繰り返し使用した場合でも、集電体として機能する担体から剥離することがなく、サイクル寿命が著しく向上する。また、導電剤や結着剤を含有せず活物質のみからなる薄膜であるため、機械的強度を高めると共に、単位重量当たりの容量を増大させ、もって充放電特性を向上させることになる。また、本発明に従い、薄膜形成浴に担体を浸漬すると、その表面に綿状構造の薄膜が形成され、これを焼成することにより活物質薄膜が形成される。電極形成操作を低温で、かつ、連続的に行うことが可能となり、大面積の電極を形成することを可能にしている。

【0012】

【実施例1】出発原料として FeCl_3 を用い、これを水に溶解して0.1M水溶液を調製し、60～90℃の温度範囲で2時間保持し、オキシ水酸化鉄(FeOOH)を析出させた。この反応液を蒸発乾燥させて析出物(FeOOH)を得、これを30℃のフッ化水素アンモニウム水溶液にモル濃度比 $\text{FeOOH}:\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}=1:5$ の割合で添加してフッ化鉄として溶解させ、その溶液に H_3BO_3 を0.5モル加えて薄膜形成浴を調製した。この浴に担体としてステンレス基板を浸漬し、27℃の恒温槽中で数時間保持し、それぞれ厚さ1～3 μm の FeOOH 薄膜を析出させた。次いで、ステンレス基板を浴から取り出し、空气中300～500℃で3時間焼成して、 Fe_2O_3 を活物質とする電極を得た。

【0013】得られた電極を減圧乾燥させた後、 Fe_2O_3 0.47 mg/cm^2 を正極活物質とするセル(ボタン型電池-R2025)を組み立てた。電解液として、プロピレンカーボネート(PC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)の容積比1:1の混合溶媒に過塩素酸リチウム(LiClO_4)を溶解させた非プロトン性有機電解液を用いた。

【0014】セルについて一次電池、二次電池としての各特性、即ち、電圧-容量特性を測定した。その結果を図1及び図2に示す。図1は、一次電池とした場合の電圧-容量特性を示し、放電電流密度を0.044 mA/mm^2 (実線)、0.5 mA/mm^2 (一点鎖線)としてそれぞれ評価した。図2は二次電池とした場合の電圧-容量特性を示し、放電電流密度を0.044 mA/mm^2 (実線)、0.5 mA/mm^2 (一点鎖線)としてそれぞれ評価した。

【0015】図1、図2から明らかなように、本発明によれば、一次電池及び二次電池のいずれも実用に供し得る電圧-容量特性が得られることが解る。

【0016】次に、二次電池のセルについて、充放電電流密度を0.5 mA/cm^2 (5.6C:11分で充電、11

分で放電)、充放電電位幅2.0～0.0Vの条件で評価試験を行った。得られた結果を、比較例についての結果と共に、図3に示す。

【0017】なお、比較例1はステンレス基板に活物質 Fe_2O_3 のみをスピンコートした電極(厚さ8 μm)を正極電極として用いたもの、比較例2、3は、活物質 Fe_2O_3 に導電剤としてアセチレンブラックを、結着剤として弗素樹脂を加えた成形電極を正極電極として用いたもので、比較例2は充放電電流密度が0.05 mA/cm^2 の時、比較例3は充放電電流密度が0.5 mA/mm^2 の時の結果である。

【0018】図3の結果から、本発明に係る電極を用いたセルは、比較例のものに比べて、放電容量が著しく大きく、また、充放電サイクルに伴う劣化も著しく小さいことがわかる。

【0019】

【実施例2】次に、本発明の電極を太陽電池に用いた実施例について説明する。実施例1の薄膜形成浴を用い、この浴に担体として透明導電性ガラスを浸漬し、27℃の恒温槽中で数時間保持し、 FeOOH を析出させた。次いで、透明導電性ガラスを浴から取り出し、空气中300～500℃で3時間焼成して、 Fe_2O_3 を活物質とする電極を得た。なお、透明導電性ガラスとしてフッ素を含有する SnO_2 ガラスを用いた。得られた電極を減圧乾燥させた後、図4に示す構造の太陽電池を製作した。図中、1は透明導電性ガラス、2は膜厚5 μm の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 電極、3は絶縁体、4はテトラ-n-ブチルアンモニウムペルククロレート0.1Mをアセトニトリルに溶解した溶液にルテニウムビスピリジン0.5mMを添加してなる電解液、5は白金板で、セル面積は1 cm^2 である。

【0020】得られた太陽電池に透明導電性ガラス側から(イ)250 W/m^2 、(ロ)1 KW/m^2 の光を入射させ、電圧-電流特性を測定した。その結果を図5に示す。図5から本発明の電極は太陽電池の電極として利用できることがわかる。

【0021】なお、前記実施例では、活物質のうち酸化物系の Fe_2O_3 、 MnO_2 などを例示したが、 NiO_y ($y=1\sim 2$)や MnO_2 の薄膜を形成し、後に Li^+ を電気化学的に挿入することによって Li_xNiO_y ($x\leq 1$ 、 $y\leq 1\sim 2$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x\leq 2$)とし、これらを活物質薄膜とすることもできる。

【0022】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明によれば、活物質の充填密度が高いため担体からの剥離が生じず、二次電池の電極として使用しても充放電サイクルに伴う劣化を抑制でき、しかも、均一な薄膜として形成されるため放電容量の大きな電池を得ることができる。さらに、本発明によれば、電極を液相反応により形成でき、しかも、低温で行うことができるため、連続的に大面積の電極を生産することができるという、優れた

(4)

特開平8-106902

5

6

効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電極を用いた一次電池のセルの電圧容量特性図である。

【図2】 本発明の電極を用いた二次電池のセルの電圧容量特性図である。

【図3】 本発明及び従来の電極をそれぞれ用いたセルの充放電特性図である。

【図4】 本発明の電極を用いた太陽電池の構造を示す

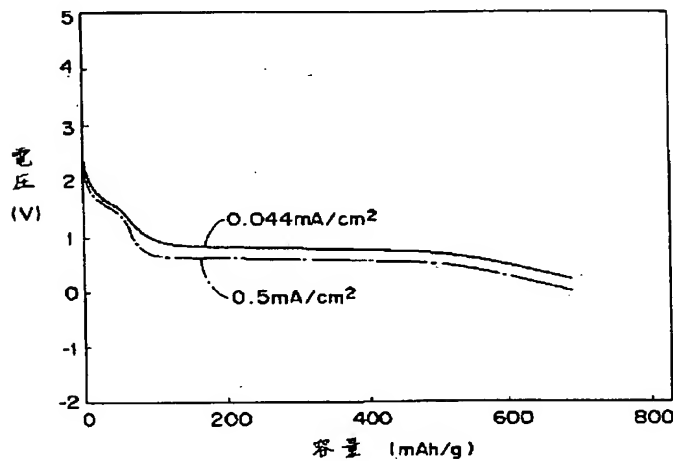
概略説明図である。

【図5】 本発明の電極を用いた図4に示す太陽電池の電圧-電流特性図である。

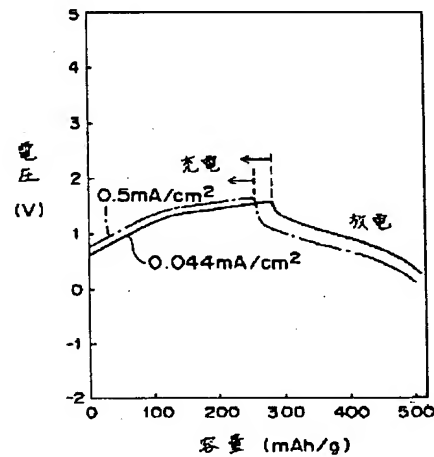
【符号の説明】

- 1 透明導電性ガラス
- 2 薄膜電極
- 3 絶縁体
- 4 電解液
- 5 白金板

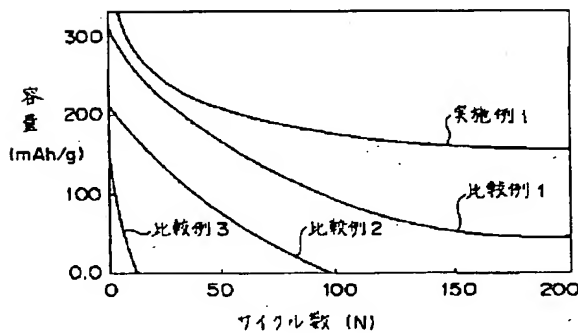
【図1】



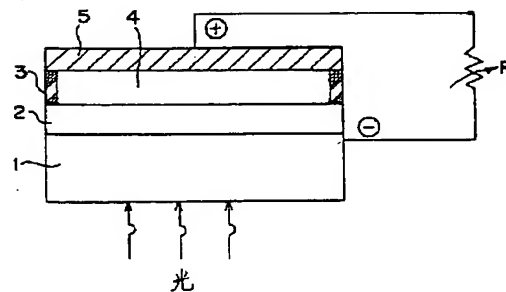
【図2】



【図3】



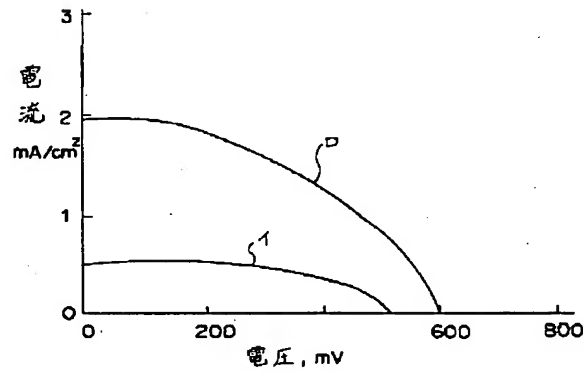
【図4】



(5)

特開平8-106902

【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
H01M 4/58
4/66

識別記号 庁内整理番号 FI
A

技術表示箇所